



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/094020 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B27K 3/34, C09D 5/14, C08K 5/3477

A01N 43/90,

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/04965

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Mai 2002 (06.05.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 24 208.5 18. Mai 2001 (18.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUNS, Rainer [DE/DE]; Walter-Flex-Str. 26, 51373 Leverkusen (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, 42799 Leichlingen (DE). JÄTSCH, Thomas [DE/DE]; Eintrachtstr. 105, 50668 Köln (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). KUHNT, Dietmar [DE/DE]; Eschenallee 6d, 51399 Burscheid (DE). GEBAUER, Olaf [DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). RIECK, Heiko [DE/DE]; Gudrunstr. 4, 40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,

US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF TRIAZOLOPYRIMIDINE DERIVATIVES AS MICROBICIDES IN THE PROTECTION OF MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TRIAZOLOPYRIMIDIN-DERIVATEN ALS MIKROBIZIDE IM MATERIAL-SCHUTZ

 $\begin{array}{ccc}
R^{1} & & \\
N - R^{2} & \\
N - R^{3} & (I)
\end{array}$

- (57) Abstract: Use of compounds of formula (I), where R¹, R², R³ and R⁴ have the meanings given in the description, for the protection of technical materials.
- (57) Zusammenfassung: Verwendung von Verbindungen der Formel (I), worin R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, zum Schutz von technischen Materialien.

WO 02/094020 PCT/EP02/04965

VERWENDUNG VON TRIAZOLOPYR MIDIN-DERIVATEN ALS MIKROBIZIDE IM MATERIALSCHUTZ

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Verwendung von bekannten Triazolopyrimidin-Derivaten als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien sowie neue mikrobizide Mittel und neue mikrobizide Mischungen enthaltend diese Verbindungen.

Aus EP-A 550 113 sind bereits Triazolopyrimidin-Derivate bekannt, deren Pyrimidinring in 7-Stellung durch eine Aminogruppe –NR¹R², in 6-Stellung durch gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl und in 5-Stellung durch Halogen oder einen Rest –NR⁵R⁶ substituiert ist. Die dort beschriebenen Verbindungen eignen sich zum Schutz von Pflanzen vor dem Befall von phytopathogenen Pilzen.

US-A-5 985 883 beschreibt ebenfalls Triazolopyrimidin-Derivate, die in 6-Stellung des Pyrimidinringes durch 2,4,6-Trichlorophenyl substituiert sind, zum Schutz von Pflanzen vor dem Befall durch phytopathoge Pilze.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die vorbeschriebenen Triazolopyrimidin-Derivate eine besonders gute und breite mikrobizide Wirkung gegen die zum Schutz von technischen Materialien relevanten Mikroorganismen zeigen. Dieser Befund ist insbesondere überraschend, da sich einerseits die betreffenden Organismen grundlegend von den phytopathogen Pilzen unterscheiden und andererseits der Schutz von technischen Materialien grundlegend andere Anforderungen an die Substanzen bzgl. ihrer Stabilität, ihres Leachingverhaltens, ihrer Farbigkeit, und ihrer Kompatibilität zu den prinzipiell anderen Formulierhilfsmitteln stellt.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen eine hohe Stabilität in technischen Medien aufweisen.

25

5

10

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I)

5 worin

R1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, oder Cycloalkyl steht,

R² für Wasserstoff oder Alkyl steht,

oder

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,

15

10

R³ für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

deren Metallsalze, Säureadditionsverbindungen, N-Oxide, (R)- und (S)-Isomere sowie deren Racemate, sofern ein chirales Zentrum in den Verbindungen der Formel (I) vorhanden ist,

zum Schutz von technischen Materialien.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die genannten Alkyl-Reste geradkettig oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert und enthalten 1 bis 12 C-Atome, insbesondere 1 bis 8 C-Atome und bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Besonders bevorzugte

10

15

Alkylreste sind Methyl, Ethyl und Propyl. Die genannten Alkenyl- und Alkinyl-Reste sind jeweils geradkettig oder verzweigt, jeweils unsubstituiert oder substituiert und enthalten jeweils 2 bis 12 C-Atome, insbesondere 2 bis 8 C-Atome und bevorzugt 2 bis 5 C-Atome. Besonders bevorzugt sind Pentenyl und Propinyl. Cycloalkyl steht im allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten Cycloalkylrest mit 3 bis 10, bevorzugt 3 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl. Aryl steht im allgemeinen für einen unsubstituierten oder substituierten 6-bis 10-gliedrigen aromatischen Rest, insbesondere für Phenyl. Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Iod oder Brom, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom. Unter der Bezeichnung "heterocyclischer Ring" in der Definition von R1 und R2 ist im ällgemeinen ein substituierter oder unsubstituierter 3- bis 10-gliedriger heterocyclischer Ring zu verstehen, der gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt ist und der mindestens ein Stickstoffatom sowie gegebenenfalls weitere 1 bis 3 Heteroatome aus der Reihe N,O,S enthält. Die oben genannten Reste sind jeweils gegebenenfalls 1- bis mehrfach, vorzugsweise 1 bis 5-fach, insbesondere 1 bis 3-fach gleich oder verschieden substituiert durch Halogen, C1-C10-Alkyl, C1-C10-Halogenalkyl, C1-C10- Halogenalkoxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

20 Bevorzugt ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I), worin

für C₁-C₈-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl oder C₁-C₆-Halogenalkyl substitiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Phenyl substituiert ist, oder für C₂-C₈-Alkenyl oder C₂-C₈-Alkinyl steht,

R² für Wasserstoff oder C₁-C₈ Alkyl steht,

30

25

oder

- R¹ und R² gemeinsam mit dem N-Atom an welches sie gebunden sind für einen dreibis achtgliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl substitiert ist,
- R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy,
- 10 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Fluor oder Brom steht.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Triazolopyrimidin-Derivaten der Formel (I), worin

- 15 R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, oder für C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl steht,
 - R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl steht,

oder

- 25 R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für einen fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl substituiert ist,
- für Phenyl steht, welches gegebenenfalls 1- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy und

10

R⁴ für Chlor oder Brom steht.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), worin

- R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluoropropyl, 2-(1,1,1-Trifluoropropyl), Benzyl, Pentenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Trimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder Cyclooctyl, steht,
- R² für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

oder

- 15 R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für Piperidyl, Phenylpiperidyl, Methylpiperidyl oder Azepinyl stehen,
- für Phenyl, 2-Fluorophenyl, 3-Fluorophenyl, 4-Fluorophenyl, 2-Chlorophenyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Bromophenyl, 3-Bromophenyl, 4-Bromophenyl, 2-Chloro-6-Fluorophenyl, 2,4-Difluorophenyl, 3,4-Difluorophenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,4,6-Trifluorophenyl, 2,3,6-Trifluorophenyl, 2,4-Dichlorophenyl, 3,4-Dichlorophenyl, 2,6-Dichlorophenyl, 2,4,6-Trichlorophenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Trifluoromethylphenyl, 3-Butylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluoromethoxyphenyl, 4-Trifluoromethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl oder 2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl steht, und
 - R⁴ für Chlor steht.

10

15

20

25

Die in den jeweiligen Definitionen bzw. bevorzugten und besonders bevorzugten Definitionen angegebenen Reste können unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Kombinationen ersetzt werden. Außerdem können auch Restedefinitionen aus jedem Vorzugsbereich entfallen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenso die Metallsalze, die Säureadditionsverbindungen, die N-Oxide, die, sofern ein Chiralitätszentrum vorhanden ist, gegebenenfalls angereicherten (R)- und (S)-Isomere als auch deren Racemate, der Verbindungen mit der allgemeinen Formel (I) als Mikrobiozide zum Schutz von technischen Materialien.

Als Metallsalz kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie der IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel, beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Metallsalzkomplexe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Man kann die Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Zur Herstellung von Säureadditionsverbindungen der Verbindungen der allgemeinen 30 Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoesäure und gegebenenfalls substituierte Benzoesäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

15

5

10

Die erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) weisen überraschenderweise eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Materialschutz eingesetzt werden.

20

25

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch diese Erfindung vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt

werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt.

- Die Wirkstoffe der Formel (I) sowie diese enthaltene Mittel bzw. Konzentrate sowie Mischungen werden vorzugsweise zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen gegen Mikroorganismen, z.B. gegen holzzerstörende oder holzverfärbende Organismen, insbesondere Pilze verwendet.
- Unter Holz, welches durch die Verbindungen der Formel (I) bzw. diese enthaltene Mischungen geschützt werden kann, ist beispielsweise, jedoch nicht ausschließlich, zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfernster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten und Holzprodukte, die beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum-, Doppelvakuum- oder Druckverfahren, erzielt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze sowie holzverfärbende und holzzerstörende Pilze.

25

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Conjonhora wie Conjonhora puetana

Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen sowie ULV-Kaltund Warmnebel-Formulierungen.

15

20

25

30

10

5

Die Formulierungen bzw. Mittel zum Schutz von technischen Materialien werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycerol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter normalem Druck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Träger kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bimns, Sepiolit, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischem und organischem Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln. Als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionogene Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Ligninsulfitablaugungen und Methylcellulose.

15

5

10

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

20

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalcycanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

25

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0.1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0.5 und 90%.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden

oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

5

10

15

20

Hierbei erweisen sich die folgenden Mischpartner als besonders günstig:

Triazole wie:

Azaconazole, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Diclobutrazole, Difenoconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, flutriafol; Furconazole, Hexaconazole, Imibenconazle, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (±)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert.-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Imidazole wie:

Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil, Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, Thiazolcar, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Pyridine und Pyrimidine wie:

25 Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Mepanipyrin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclaflluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcabanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Nastifine, Butenafine, 3-Chloro-7(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie:

5 Dichlofluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

10 Morpholinderivate wie:

Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin, Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre Arylsulfonsäuren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

15 Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

Benzamide wie:

20

30

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide, Tecloftalam;

Borverbindungen wie:

25 Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylen-glycolhemiformal, hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxy-methyl-N'-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformal-dehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol;

15

25

30

Isothiazolinone wie:

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinen, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd;

10 Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

Benzalkoniumchlorid, Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecyl-ammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid, Iminoctadinetris(albesilate);

20 lodderivate wie:

Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargyl-format, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, 2- Benzyl-4-chlorphenol, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenyl-

phenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, β-Brom-β-nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2,dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methyl-sulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

Azoxystrobin,

Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat,

- 20 (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)acetamid,
 - (E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,
 - O-Methyl-2-[[[[[[3-methoximino-2-butyl]imino]imino]oxy]o-tolyl]-2-methoximino-acetimidate,
 - 2-[[[1-(2,5-dimethylphenyl)ethylidene]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoximino)-N-
- 25 methylbenzeneacetamide,
 - alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]-amino]oxy]methyl]-benzeneacetamide,
 - Trifluoxystrobin,
 - alpha-(methoxymethylene)-2-[[[[1-[trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]-
- 30 oxy]methyl]benzeneaceticacid-methylester,

2-[[[5-chloro-3-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methylbenzeneacetamide,

2-[[[cyclopropyl[(4-ethoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-alpha-(methoxy-imino)-benzeneaceticacid-methylester,

alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-)4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl)-benzeneacetamide,

alpha-(methoxymethylene)-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl-benzeneaceticacid-methylester,

alpha(-methoximino)-N-methyl-2-[[[1-[3-trifluoromethyl)phenyl]ethoxy]imino]-

10 methyl]-benzeneacetamide,e

2-[[(3,5-dichloro-2-pyridinyl)-oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methylbenzeneacetamide,

2-[4,5-dimethyl-9-(4-morpholinyl)-2,7-dioxa-3,6-diazanona-3,5-dien-1-yl]-alpha-(methoxymethylene)-benzeneaceticacid-methylester,

15 Kresoxim-methyl;

Metallseifen wie:

Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

20 Metallsalze wie:

Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kuperborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

25 Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

10

15

20

25

5 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäurechlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tri-butylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer, Iprovalicarb, Fenhexamid, Spiroxamine, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxyfen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxy-M, Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlofluanid, Tolylfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisothiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

Des weiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

15

20

25

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxim, Butoxycarboxim,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Chloethocarb, Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cypophenothrin, Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos,

Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,
Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC,
Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialone, Diflubenzuron,
Dimethoat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenzine, Flumenthrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, Halofenocid, HCH, heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon,

30 Hydroprene,

Disulfoton,

Kadedrin,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iodfenfos, Iprinomectin, Iprobenfos, Isaophos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lamacyhalothrin, Lufenuron,

5 Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NC 184, NI 125, Nicotin, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-4-Phenoxyphenoxy)ethylethylcarbamat, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Pyrithiobac-natrium,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-7988, Rotenone,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Trichlorfon,

25 Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscizide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide;

25

Herbizide und Algizide:

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Aziptrotryne, Azimsulfuron,

Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazone, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-natrium, Bispyribac-methyl, Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide, Butroxydim,

Carbetamide, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrole, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloro-acetid acid, Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron,

Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,
Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron,
Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor,
Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid,
Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron,
Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil,

furon, Ethoxysulfuron, Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, flufenacet, Flumeturon, Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Fluratome, Flumioxzim, Fluryrsulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl, Glyphosate, Glufosinate-ammonium,

Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn, Eglinazine, Endothal, EPTC, Esprocarb,

Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate, Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsul-

30 Haloxyfop, Hexazinone,

Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic, Lactofen, Lenacil, Linuron,

MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide, Metam, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole, Methoropytryne, Methyldymron, Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinate, Manolide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron, Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natriumchlorat, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, 10 Pebulate, Paraquat, Pyridate, Pyributicarb, Pyribenzoxim, Pyrazoxyfen, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazone, Pentanochlor, Petroleum oils, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulforon, Prodiamine, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyrithiobac, Pyraflufen-ethyl, Quinmerac, Qui-15 nocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,

Rimsulfuron,

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

Teeröle, TCA, tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbuthylazine, 20 Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenzuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluoralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron, Vernolate.

25

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden.

WO 02/094020 PCT/EP02/04965

- 21 -

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts%, bezogen auf das zu schützende Material.

10

Anwendungsbeispiel

Hemmtest an Riesenkolonien von Basidiomyceten

Aus Kolonien von Gloeophyllum trabeum (P1), Coniophora puteana (P2), Poria placenta (P3), Lentinus tigrinus (P4), Coriolus versicolor (P5) und Sterum sanguinolentum (P6) wurden Mycelstücke ausgestochen und auf einem Agarnährboden bei 26°C inkubiert. Die Hemmung des Hyphenwachstums auf wirkstoffhaltigen Nährboden (Wirkstoffkonzentration 6 ppm) wurden mit dem Längenwachstum ohne Wirkstoffzusatz verglichen und als prozentualle Hemmung bonitiert.

Nr	R1	R2	R3 .	R4	P1	P2	P3	P4	P5	P6
1	Cyclopentyl	Н	3-Fluoro- phenyl	Cl	80	100			91	
2	Cyclopentyl	Н	2-Chloro- phenyl	Cl	100	100		94	100	100
3	Cyclopentyl	Н	2,6- Difluoro- phenyl	Cl	100	100		100	100	100
4	Cyclopentyl	Н	2,4,6-Tri- fluoro- phenyl	Cl					100	
5	Cyclopentyl	Н	Phenyl	Cl					100	
6	Isopropyl	Н	2,4-Di- chloro- phenyl	Cl	95	100		·	95	100
7	-(CH ₂) ₆ -		2-Fluoro- phenyl	Cl	100	100		94	100	100
8	-(CH ₂) ₆ -		2,6-Di- fluoro- phenyl	Cl	100	100	100	100	100	100

WO 02/094020

9	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CI	H ₂) ₂ -	2,4,6-Tri-	Cl	100	100	100	100	100	100
			fluoro-							
			phenyl							
10	-(CH ₂) ₂ CHCH ₃ (CH	H ₂) ₂ -	2-Chloro-	Cl	100	100	100	100	100	100
			6-fluoro-							
			phenyl							
11	(S)-2-(1,1,1-	Н	2,4,6-Tri-	Cl	100	100	100	100	100	100
	Trifluoro)-		fluoro-							
	propyl		phenyl							

nationer data.

MEDICIO AMO ACCASA

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I)

$$\begin{array}{ccc}
R^{1} & & & \\
N & N & R^{2} & & \\
N & R^{3} & & & \\
R^{4} & & & & \\
\end{array}$$
(I),

5

worin

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, oder Cycloalkyl steht,

10

R² für Wasserstoff oder Alkyl steht,

oder

15

- R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring stehen,
- R³ für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

20

R⁴ für Wasserstoff oder Halogen steht,

deren Metallsalze, Säureadditionsverbindungen, N-Oxide, (R)- und (S)- Isomere sowie deren Racemate, sofern ein chirales Zentrum in den Verbindungen der Formel (I) vorhanden ist,

25

als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)

10

15

20

R1	für C ₁ -C ₈ -Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach
	gleich oder verschieden durch Halogen, Phenyl oder C1-C6-
	Halogenalkyl substitiert ist, für C3-C8-Cycloalkyl steht, welches
	gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
	Halogen, C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Halogenalkyl oder Phenyl substituier
	ist, oder für C ₂ -C ₈ -Alkenyl oder C ₂ -C ₈ -Alkinyl steht,

R² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht,

oder

- R¹ und R² gemeinsam mit dem N-Atom an welches sie gebunden sind für einen drei- bis achtgliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₆-Alkyl substitiert ist,
- R³ für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy,
- R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Fluor oder Brom steht.
- 3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)
- R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, für C₃-C₈-Cycloalkyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₃-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl substituiert ist, oder für C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkinyl steht,

R² für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht,

oder

- R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für einen fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder Phenyl substituiert ist,
- für Phenyl steht, welches gegebenenfalls 1- bis 5-fach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Phenyl oder Phenoxy und
 - R⁴ für Chlor oder Brom steht.

- 4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I)
 - R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluoropropyl, 2-(1,1,1-Trifluoropropyl),
 Benzyl, Pentenyl, Propinyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Trimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder Cyclooctyl, steht,
 - R² für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

oder

15

20

25

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für Piperidyl, Phenylpiperidyl, Methylpiperidyl oder Azepinyl stehen,

für Phenyl, 2-Fluorophenyl, 3-Fluorophenyl, 4-Fluorophenyl, 230 Chlorophenyl, 3-Chlorophenyl, 4-Chlorophenyl, 2-Bromophenyl, 3Bromophenyl, 4-Bromophenyl, 2-Chloro-6-Fluorophenyl, 2,4-Di-

15

20

30

fluorophenyl, 3,4-Difluorophenyl, 2,6-Difluorophenyl, 2,4,6-Trifluorophenyl, 2,3,6-Trifluorophenyl, 2,4-Dichlorophenyl, 3,4-Dichlorophenyl, 2,6-Dichlorophenyl, 2,4,6-Trichlorophenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Trifluoromethylphenyl, 3-Trifluoromethylphenyl, 4-Trifluoromethylphenyl, 3-Butylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluoromethoxyphenyl, 4-Trifluoromethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl oder 2,6-Difluoro-4-methoxyphenyl steht, und

10 R⁴ für Chlor steht.

 Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Holz oder Holzwerkstoffe vor dem Befall durch holzzerstörende Pilze geschützt werden.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Anstrichmittel, wie z.B. Holzschutzlasuren oder Anstrichfilme vor dem Befall durch verfärbende oder Anstrichoberflächen zerstörende Pilze geschützt werden.

- 7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technische Materialien Kunststoffe geschützt werden.
- 8. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und / oder Zer25 störung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man
 mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf den
 Mikroorganismus oder dessen Lebensraum einwirken läßt
 - 9. Mikrobizide Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und mindestens

WO 02/094020 PCT/EP02/04965

ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

10. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff aus der Reihe der Fungizide, Bakterizide, Akarizide, Nematizide und/oder Insektizide enthalten ist.

5

- 11. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Insektizid enthalten ist.
- 12. Technische Materialien enthaltend mindestens eine Verbindung (I) gemäß Anspruch 1.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 B27K3/34

CO9D5/14

C08K5/3477

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols):} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{A01N} & \mbox{B27K} & \mbox{C09D} & \mbox{C08K} \\ \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Calegory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 336 186 A (BAYER AG) 11 October 1989 (1989-10-11) page 3, line 1 - line 41 page 11, line 56 -page 12, line 34	1-12
Υ	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07) page 2, line 1 - line 44	1-8,12
X	page 5, line 17 - line 30 page 6, line 27,28; example 119 page 31, line 8 - line 16	9-11
Y	EP 0 556 671 A (BAYER AG) 25 August 1993 (1993-08-25) page 2, line 1 - line 24 page 9, line 35 - line 41 page 10, line 11 page 10, line 22 - line 54; claims 5,6	1-8,12

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents :	
 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	 *T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention *X° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y° document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&° document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 October 2002	09/10/2002
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Paleni Office, P.B. 5818 Palentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Muellners, W

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



Internat Application No PCT/EP 02/04965

DUISE HILGERS PETRA) ne 10 ne 28	9-11 1-12	
DUISE HILGERS PETRA) ne 10 ne 28	9-11	
HILGERS PETRA) ne 10 ne 28	1-12	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

PCT/EP 02/04965

			t .		
Patent document cited in search report	İ	Publication date		Patent tamily member(s)	Publication date
EP 0336186		11-10-1989	DE	3811302 A1	10 10 1000
LI 0330100	_	11 10 1909	EP		19-10-1989
				0336186 A2	11-10-1989
			JP 	1290607 A	22-11-1989
EP 0550113	Α	07-07-1993	ΕP	0550113 A2	07-07-1993
			ΕP	0782997 A2	09-07-1997
			GR	3033916 T3	30-11-2000
			AT	159256 T	15-11-1997
			ΑŤ	192154 T	
			AU	667204 B2	15-05-2000
					14-03-1996
			AU	3043592 A	01-07-1993
			BR	9205172 A	06-07-1993
			CA	2086404 A1	01-07-1993
		•	CN	1075144 A ,B	11-08-1993
			CN	1141119 A ,B	29-01-1997
			DE	69222746 D1	20-11-1997
			DE	69222746 T2	12-02-1998
			DE	69230977 D1	31-05-2000
			DE	69230977 T2	09-11-2000
1			DK	550113 T3	09-02-1998
			DK	782997 T3	07-08-2000
			ES	2108727 T3	01-01-1998
			ES	2147411 T3	01-09-2000
			GR	3025920 T3	
			HK		30-04-1998
			HU	1010105 A1	23-06-2000
				217349 B	28-01-2000
		•	IL	104244 A	13-07-1997
			JP	5271234 A	19-10-1993
			NZ _.	245581 A	26-07-1995
			PL	297160 A1	06-09-1993
			PL	171579 B1	30-05-1997
•	•		PT	782997 T	29-09-2000
		•	RU	2089552 C1	10-09-1997
			SG	47563 A1	17-04-1998
			US	5593996 A	14-01-1997
			ZA	9210043 A	28-07-1993
EP 0556671	Α	25-08-1993	DE	4204816 A1	19-08-1993
			EP	0556671 A2	25-08-1993
			JP	6025238 A	01-02-1993
			US	5252582 A	
				JEJEJOE K	12-10-1993
US 5985883	Α	16-11-1999	FR	2784381 A1	14-04-2000
			JP	2000103790 A	11-04-2000
~~~~~			US	6242451 B1	05-06-2001
WO 0250077	Α	27-06-2002	DE	10063115 A1	27-06-2002
		<del>-</del>	WO	0250077 A2	27-06-2002
					-, UU EUUE



les Aktenzeichen PCT/EP 02/04965

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N43/90 B27K3/34

CO9D5/14

C08K5/3477

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierler Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK \ 7 \quad A01N \quad B27K \quad C09D \quad C08K$ 

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 336 186 A (BAYER AG) 11. Oktober 1989 (1989-10-11) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 41 Seite 11, Zeile 56 -Seite 12, Zeile 34	1-12
Y	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 44	1-8,12
Х	Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30 Seite 6, Zeile 27,28; Beispiel 119 Seite 31, Zeile 8 - Zeile 16	9-11

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
ausgeführt)  *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamtlie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  1. Oktober 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/10/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tet (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Muellners, W

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

<u> </u>	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm-	enden Toilo	Botr Angensich Mr
(ategorie®	Soweit enoughing nuter wilden der in Betracht kommit	enden relle	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 556 671 A (BAYER AG) 25. August 1993 (1993-08-25) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 24 Seite 9, Zeile 35 - Zeile 41 Seite 10, Zeile 11 Seite 10, Zeile 22 - Zeile 54; Ansprüche 5,6 _	e de la companya de	1-8,12
<b>,</b>	US 5 985 883 A (PEES KLAUS-JUERGEN) 16. November 1999 (1999-11-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1 -Spalte 2, Zeile 34		1-12
( •	Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 33 Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 33 Spalte 8, Zeile 55		9-11
E	WO 02 50077 A (HENRICH MARIELOUISE; MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Seite 1 -Seite 3, Zeile 4 Seite 21, Zeile 26 -Seite 22, Zeile 10 Seite 23, Zeile 11 Seite 23, Zeile 28 -Seite 24, Zeile 28 Seite 28, Zeile 16 - Zeile 21 Seite 30, Zeile 4 - Zeile 11 Seite 34, Zeile 26 -Seite 38, Zeile 6; Ansprüche 4-7		1-12
		,	
		·	
			·
			·



Internal es Aktenzeichen
PCT/EP 02/04965

	lecherchenbericht Irtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	-	Datum der Veröffentlichung
ΕP	0336186	Α	11-10-1989	DE	3811302	A1	19-10-1989
				EP	0336186		11-10-1989
	·			JP	1290607		22-11-1989
EP	0550113	Α	07-07-1993	EP	0550113	A2	07-07-1993
				EP	0782997	A2	09-07-1997
				GR		T3	30-11-2000
				AT	159256	Ţ	15-11-1997
				AT	192154		15-05-2000
				AU	667204		14-03-1996
				AU	3043592		01-07-1993
				BR	9205172		06-07-1993
				CA	2086404		01-07-1993
				CN	1075144		11-08-1993
				CN DE	1141119	A,B	29-01-1997
				DE			20-11-1997
				DE	69230977	T2	12-02-1998 31-05-2000
				DE	69230977	T2	09-11-2000
				DK	550113		09-02-1998
				DK	782997		07-08-2000
				ES	2108727		01-01-1998
			•	ES	2147411		01-09-2000
				GR	3025920		30-04-1998
				HK	1010105		23-06-2000
				ΗU		В	28-01-2000
				ΙL	104244		13-07-1997
				JP	5271234		19-10-1993
				NZ	245581		26-07-1995
				PL	297160		06-09-1993
				PL	171579		30-05-1997
				PT	782997		29-09-2000
	•			RU	2089552		10-09-1997
				SG US	47563 5593996		17-04-1998
				ZA	9210043		14-01-1997 28-07-1993
EP	0556671	A	25-08-1993	DE	4204816	A1	19-08-1993
-	<del>-</del>	•		EP	0556671		25-08-1993
				ĴΡ	6025238		01-02-1994
				US	5252582		12-10-1993
US	5985883	Α	16-11-1999	FR	2784381		14-04-2000
				JP	2000103790	Α	11-04-2000
				US	6242451	B1	05-06-2001
WO	0250077	Α	27-06-2002	DE	10063115		27-06-2002
				WO	0250077	Λ2	27-06-2002